

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118631

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
	5 0 6			
	5 1 5			
7/11	5 0 3			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数17(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-328816

(22)出願日 平成4年(1992)11月13日

(31)優先権主張番号 7 9 2 4 8 2

(32)優先日 1991年11月15日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591142895

シツプリー・カンパニー・インコーポレイ  
テッドアメリカ合衆国、マサチューセッツ・  
02162、ニュートン、ワシントン・ストリ  
ート・2300

(72)発明者 ジェイムズ・ダブリュ・サツカリー

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・  
02184、ブレイントリー、アツシュ・スト  
リート・45

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

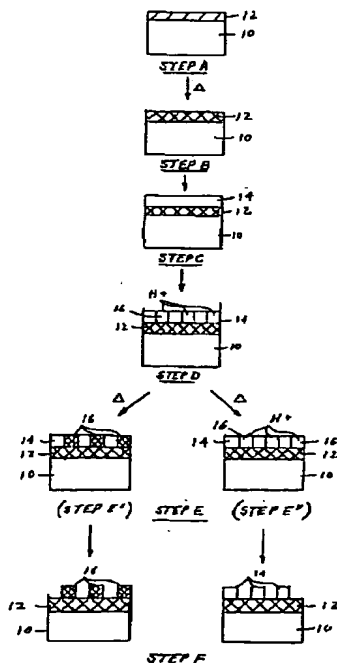
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハレーション止め組成物

(57)【要約】

【構成】 ハレーション止め組成物と、フォトレジスト  
がその組成物上に被覆された前記ハレーション止め組成  
物の露光放射の反射を低減させるための方法。該ハレー  
ション止め組成物は、樹脂バインダーと、前記樹脂バイ  
ンダーとの熱活性化架橋反応を引き起こすことが可能な  
材料を含む。

【効果】 入射露光放射と反射露光放射を著しく吸収  
し、且つ、定在波の著しい減衰をもたらす。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 上塗りフォトリジスト層と架橋させられる被覆層を形成することが可能なハレーション止め組成物であって、前記組成物が、樹脂バインダーと、前記樹脂バインダーとの熱活性化架橋反応を引き起こすことが可能な架橋剤化合物を含む前記組成物。

【請求項2】 前記樹脂バインダーが、フェノールを主成分としたバインダーである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記架橋剤化合物が、アミンを主成分とした材料である請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 酸と酸発生剤化合物から成るグループから選択された化合物を更に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 ケイ素含有材料を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 放射吸収剤染料を更に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 前記ハレーション止め組成物が本質的に非光画像形成性である請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 ハレーション止め組成物被覆層をその上に有する基板と、前記ハレーション止め組成物被覆層上のフォトリジスト被覆層を有する、被覆基板であって、前記ハレーション止め組成物被覆層が、樹脂バインダーと、前記樹脂バインダーとの熱活性化架橋反応を引き起こすことが可能な架橋剤化合物を含み、前記フォトリジストが、樹脂バインダーと放射感受性成分を含む前記基板。

【請求項9】 前記ハレーション止め組成物被覆層が少なくとも部分的に熱によって硬化させられる請求項8に記載の基板。

【請求項10】 そのハレーション止め組成物有機被覆層の少なくとも一部分が、前記フォトリジスト被覆層の少なくとも一部分と架橋させられる請求項8に記載の基板。

【請求項11】 基板を処理するための方法であって、(a) 樹脂バインダーと前記樹脂バインダーとの熱活性化架橋反応を引き起こすことが可能な架橋剤化合物を含むハレーション止め組成物の層を、前記基板上に塗布する段階と、(b) 前記ハレーション止め組成物層を少なくとも部分的に硬化させる段階と、(c) 樹脂バインダーと放射感受性成分を含むフォトリジスト組成物の層を前記ハレーション止め組成物層の上に塗布する段階と、(d) 前記フォトリジスト組成物層を露光する段階と、(e) 露光された前記フォトリジスト組成物層を現像する段階を含む前記方法。

【請求項12】 露光されたレジスト被覆基板を前記現像段階の前に加熱乾燥する段階を更に含む請求項11に記載の方法。

【請求項13】 前記ハレーション止め組成物の前記樹脂バインダーと前記架橋剤化合物の間の架橋反応を引き

起こすのに十分な温度に、前記ハレーション止め組成物層を加熱することによって、前記ハレーション止め組成物層を少なくとも部分的に硬化させる請求項11に記載の方法。

【請求項14】 前記加熱乾燥が、前記フォトリジスト層の一部分に対して前記ハレーション止め組成物層の一部分を架橋させる請求項12に記載の方法。

【請求項15】 前記ハレーション止め組成物が、酸と酸発生剤化合物から成るグループから選択される化合物を更に含む請求項11に記載の方法。

【請求項16】 前記ハレーション止め組成物が、熱酸発生剤を更に含む請求項11に記載の方法。

【請求項17】 前記ハレーション止め組成物の前記架橋剤化合物が、ベンゾグアナミンを主成分とした樹脂とメラミンを主成分とした樹脂から成るグループから選択される、アミンを主成分とした材料である請求項11に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、上塗りされたレジスト層の背後にある基板からの露光放射の反射を低減させる組成物に係わる。更に特に、本発明は、熱によって活性化される架橋剤を含むことによって1つの側面において特徴付けられる、ハレーション止め組成物に係わる。

【0002】

【従来の技術】基板に画像を転写するためにフォトリジストが使用される。フォトリジストの被覆層が基板上に形成され、その後で、そのレジスト層は、活性化放射の放射源にフォトマスクを通して選択的に露光される。フォトマスクは、活性化放射に対して不透明である区域と、活性化放射に対して透明である他の区域を有する。活性化放射に対する露光は、光によって誘発されるフォトリジスト被覆の化学変化をもたらす、それによってフォトマスクのパターンをレジスト被覆基板上に転写する。露光の後で、基板の選択的な処理を可能にするレリーフ画像を与えるために、フォトリジストが現像される。

【0003】フォトリジストは、ポジ型とネガ型のどちらであってもよい。ネガ型のフォトリジストの大半では、活性化放射に露光されようとした被覆層部分は、そのレジスト組成物の光活性化化合物と重合可能試薬との間の反応の形で重合又は架橋する。従って、露光された被覆部分の現像剤溶液中での溶解度は、その非露光部分の現像剤溶液中での溶解度よりも低くなる。ポジ型フォトリジストの場合には、露光部分では現像剤溶液中の溶解度がより高くなるが、一方、非露光区域では現像剤溶液中の溶解度が相対的に低いままである。フォトリジストの従来技術は、Deforestによってその著書「フォトリジスト材料と処理(Photoresist Materials and Processes)」(McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1

975) において、及び、Moreayによってその著書「半導体リソグラフィー、その原理と実際と材料(Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials)」(Plenum Press, New York, ch. 2, ch. 4) において説明されており、これらの説明は両方とも、フォトリソとその作製方法と使用方法に関して、本書に参照事項として組み入れられている。

【0004】フォトリソは主として半導体製造において使用され、こうした半導体の製造では、ケイ素やヒ化ガリウムのような高度に研磨された半導体スライスを、回路機能を果たす好ましくはミクロンの又はミクロンより小さい幾何構造の電子伝導経路の複雑なマトリックスに変換することが目的とされる。適正なフォトリソ処理がこの目的を達するための重要な手段である。個々のフォトリソ処理段階の間には強い相互依存があるが、高解像度のフォトリソ画像を得る上で、露光が最重要な段階の1つであると考えられている。

【0005】フォトリソを露光するために使用される活性化放射の反射は、レジスト層内にパターン形成される画像の解像度に対して大きな制限を与えることが多い。基板/レジスト界面からの放射の反射は、露光中のレジストにおける放射強度の変動を発生させ、その結果として現像時に不均一なフォトリソ線幅を生じさせる可能性がある。放射が基板/レジスト界面から散乱して、露光が意図されていないレジスト領域内に入り、その結果として、同様に線幅の変動を生じさせる可能性もある。散乱と反射の量は典型的には領域毎に異なり、その結果として更なる線幅の変動を生じさせるだろう。

【0006】活性化放射の反射は、当業では「定在波効果(standing wave effect)」として知られるものにも寄与する。露光機器レンズにおける色収差の影響を除去するために、レジスト投写技術では単色又は準単色の放射が使用される。しかし、フォトリソ露光のために単色又は準単色の放射が使用される時には、基板/レジスト界面における放射反射の故に、積極的で有害な干渉が大きい。そうした場合には、反射された光が入射光を妨害し、その結果として、そのレジスト内に定在波を生じさせる。高度に反射的な基板領域の場合には、大振幅の定在波がその最小波において露出不足のレジスト薄層を生じさせるが故に、問題は悪化させられる。こうした露光不足の層は、完全なレジスト現像を妨げ、レジスト断面におけるエッジ尖鋭化問題を引き起こす可能性がある。レジスト量が増大すればするほどそのレジストを露光するのに必要とされる放射の合計量が増大するが故に、フォトリソを露光するのに必要とされる時間は、一般的に、レジスト厚さの増加関数である。しかし、定在波効果の故に、その露光時間は、レジスト厚さに応じて最大値と最小値の間で連続的に変化する調和成分も含む。レジスト厚さが非均一であるならば、その問題は層深刻になり、可変的な線幅の調整を結果的に生

じさせる。

【0007】基板形状の変動も、解像度を制限する反射の問題を生じさせる。基板上のどんな画像も、それに衝突する放射が様々な抑制不可能な方向に散乱又は反射することを引き起こし、レジスト現像の均一性に悪影響を与える。より複雑な回路を設計しようとする努力に伴って基板形状がより複雑になるにつれて、反射された放射の影響はより重大になる。例えば、多くのマイクロ電子基板上で使用される金属配線は、その構造的特徴と高反射率領域の故に特に問題を孕んでいる。

【0008】そうした放射反射の問題は、フォトリソを露光するのに使用される波長の又はその波長に近い放射を吸収する特定の染料をフォトリソ組成物に添加することによって対処されてきた。そのように使用されてきた染料の例は、クマリン群、メチルオレンジ、メタニルイエローを含む。幾人かの研究者は、そうした染料の使用がパターン形成されたレジスト画像の解像度を制限する可能性があることを発見している。

【0009】別の解決策は、基板表面とフォトリソ被覆層の間に挿入された放射吸収層を使用することであった。例えば、反射防止(ハレーション止め)組成物とその使用に関するそれら全ての説明が参照事項として本書に組み入れられている、PCT 出願 WO 90/03598、米国特許第 4,910,122号、同第 4,370,405号、同第 4,362,809号を参照されたい。しかし、少なくとも幾つかの従来の反射防止被覆は、上塗りフォトリソ層及び/又はその下に位置する基板表面に対する接着性の不足という欠点を有する。そうした接着性の問題は、パターン形成されたフォトリソ画像の解像度を著しく低下させる可能性がある。

【0010】従って、入射露光放射と反射露光放射を著しく吸収し、且つ、定在波の著しい減衰をもたらす、ハレーション止め被覆組成物を得ることが望ましいだろう。更に、マイクロ電子基板上に被覆可能であり、且つ、そのハレーション止め被覆上に塗布されるフォトリソ被覆層とそのハレーション止め被覆の下にの基板表面との両方に適切に接着することが可能な、ハレーション止め被覆組成物を得ることが望ましいだろう。

【0011】

【発明が解決しようとする課題と課題を解決するための手段】本発明は、フォトリソと共に使用するのに適したハレーション止め組成物を提供し、このハレーション止め組成物は、一般的に、樹脂バインダと、熱によって誘発される前記樹脂バインダの架橋反応を引き起こすことが可能な化合物を含む。好ましくは、このハレーション止め組成物の成分は、フォトリソ組成物の上塗り層と架橋することが可能であり、それによって、上記の2つの被覆層の間の接着を増大させ、少なくとも幾つかの従来の反射防止系の顕著な問題点を回避する。更に、本発明のハレーション止め組成物は、前記樹脂バイ

ンダーと前記架橋化合物の間の反応を触媒して相対的により低い温度で架橋反応が進行することを可能にする酸又は酸発生剤化合物を含む。本書で使用する術語「酸発生剤(acid generator)」は、その化合物の適切な処理によって、例えば活性化放射への露光又は熱処理によって、酸を発生する化合物を意味する。熱によって活性化される架橋剤は、様々な材料であることが可能であり、好ましくは、ベンゾグアナミンを主成分とする樹脂か、メラミンを主成分とする樹脂のような、アミンを主成分とする材料である。更に、放射吸収特性を強化するために、本発明のハレーション止め組成物は、上塗りフォトレジストの露光波長の放射又はその波長に近い放射を吸収する、1つ以上の染料化合物を含むことが可能である。

【0012】更に、本発明は、前記ハレーション止め組成物を塗布し、フォトレジストと共に前記ハレーション止め組成物を使用するための方法を提供する。従って、その好ましい側面では、(a) 本発明のハレーション止め組成物の層を基板上に塗布する段階と、(b) このハレーション止め組成物被覆層を少なくとも部分的に硬化させる段階と、(c) この被覆された基板の上にフォトレジスト層を塗布する段階と、(d) そのフォトレジスト層の選択部分を露光する段階と、(e) 塗布されたハレーション止め被覆層とフォトレジスト被覆層を加熱乾燥する段階と、(f) 露光されたフォトレジスト層を現像する段階を含む方法が提供される。適切なフォトレジストが使用される時には、上記の2つの被覆層の加熱乾燥は、ハレーション止め組成物成分とフォトレジスト組成物成分の間の架橋に結果する。本発明のハレーション止め組成物が、マイクロ電子用途で使用される基板を含む基板表面に良好に接着することも発見されている。

【0013】更に、本発明は、本発明のハレーション止め組成物だけで被覆された、又は、フォトレジスト組成物と組み合わせられた前記ハレーション止め組成物で被覆された基板から成る、レリーフ画像と新規の製造物品の形成方法を提供する。特に、その基板上に本発明のハレーション止め組成物が被覆され、前記ハレーション止め組成物上にフォトレジストが被覆され、且つ、前記フォトレジストが樹脂バインダーと放射感受性成分を含む、被覆基板が提供される。

【0014】本発明の好ましいハレーション止め組成物は、熱処理によって架橋し、硬化又は固化することが可能な材料の混合物を含む。更に特に、好ましい組成物は、樹脂バインダーと、前記樹脂バインダーとの熱活性化架橋反応を受けることが可能な材料を含む。この樹脂バインダーと熱架橋化合物は、未硬化状態では、非反応性の溶媒又は溶媒混合物中に溶解することが可能であり、且つ、前記バインダーと前記熱架橋化合物がその表面上に塗布される基板表面の上に、均質で非粘着性の接着薄膜を形成することが可能であることが好ましい。

【0015】特に好ましいハレーション止め組成物は、アミンを主成分とする熱架橋剤と、フェノールを主成分とする樹脂バインダーを含む。アミンを主成分とする適切な熱架橋剤は、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂と、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂と、尿素を主成分とする樹脂を含む。適切なメラミン樹脂は、American Cyanamid Company, Wayne, New Jerseyによって製造され、商品名 Cymel<sup>®</sup> 300、301、303、350、370、380、1116、1130で販売されるメラミン樹脂を含む。適切なグリコールウリル樹脂は、Cymel<sup>®</sup> 1170、1171、1172の商品名でAmerican Cyanamid Companyによって販売されるグリコールウリル樹脂を含む。尿素を主成分とする適切な樹脂は、Beetle<sup>®</sup> 60、65、80の商品名でAmerican Cyanamid Companyによって販売されるそうした樹脂を含む。アミンを主成分とする特に好ましい架橋剤は、Cymel<sup>®</sup> 1123、1125の商品名でAmerican Cyanamid Companyによって販売されるベンゾグアナミン樹脂を含む、ベンゾグアナミンを主成分とする材料である。これに加えて、ベンゾグアナミンを主成分とする材料を含む組み合わせを含む、アミンを主成分とする上記の架橋剤の組み合わせが適切だろう。American Cyanamid Companyから入手可能な上記の樹脂に加えて、多数の類似の樹脂が他の供給者から商業的に入手可能である。これに加えて、アミンを主成分とするそうした樹脂は、含アルコール溶液中でのアクリルアミドコポリマー又はメタクリルアミドコポリマーとホルムアルデヒドとの反応によって、又は、その代わりに、N-アルコキシメチルアクリルアミド又はメタクリルアミドと他の適切なモノマーとの共重合によって調製されることが可能である。本発明のハレーション止め組成物の架橋剤成分は、一般的にその組成物の固体合計重量の約5〜50重量%の量で使用され、更に典型的には、その組成物の固体合計重量の約30重量%の量で使用される。

【0016】上記のように、このハレーション止め組成物のアミンを主成分とする架橋剤化合物は、フェノールを主成分とする樹脂バインダーと組み合わせで使用されることが好ましい。フェノールを主成分とする適切な樹脂バインダーは、例えば、ノボラック樹脂；ポリ(ビニルフェノール)と、スチレン又は $\alpha$ -メチルスチレンとポリ(ビニルフェノール)とのコポリマー；アクリル樹脂；ポリグルタリミド；ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸コポリマー；アルカリ可溶性ポリアクリルアミドコポリマーとポリメタクリルアミドコポリマー；2-ヒドロキシエチルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートを含むコポリマー；部分的にヒドロキシル化されたポリ酢酸ビニルから調製されるポリビニルアルコールのようなポリビニルアルコール；アルカリ可溶性スチレン-アリルアルコールコポリマー；これらの混合物を含む。

【0017】上記の中で好ましいものは、ポリ(ビニル

フェノール)とそのコポリマーと、ヒドロキシル基を有し、且つ、そのヒドロキシル基に対してオルト位置又はパラ位置に芳香族環の求電子置換のための部位を有する、ノボラック樹脂である。酸硬化樹脂系においてアミンを主成分とする樹脂と組み合わせて使用可能なノボラック樹脂は、約300～約100,000ドルトンの範囲内の、好ましくは約1000～20,000ドルトンの範囲内の(重量平均)分子量を有する、アルカリ可溶性薄膜形成フェノール樹脂である。これらのノボラック樹脂は、フェノールかナフトールか置換フェノール(例えばクレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、オキシプロピルメトキシフェノール、クロロフェノール、プロモフェノール、レゾルシノール、ナフトール、クロロナフトール、プロモナフトール、ヒドロキノン)と、ホルムアルデヒドかアセトアルデヒドかベンズアルデヒドかフルフラールかアクロレインかその類似物との縮合反応によって調製されることが可能である。適切なノボラック樹脂のブレンドも、塩基性水溶液中での露光被覆の溶解速度を調節するために、更には、その被覆の粘度と硬さとその他の物理的特性を調節するために、使用されることが可能である。適切なノボラック樹脂は、米国特許第3,148,983号、同第4,404,357号、同第4,115,128号、同第4,377,631号、同第4,423,138号、同第4,424,315号を含む数多くの特許で開示されており、これらの特許の開示内容は本書に参照事項として組み入れられている。

【0018】ポリ(ビニルフェノール)は、カチオン触媒が存在する中での対応するモノマーのブロック重合か乳化重合か溶液重合によって形成されることが可能な熱可塑性材料である。ポリ(ビニルフェノール)樹脂の生成のために使用されるビニルフェノールは、例えば、商業的に入手可能なクマリン又は置換クマリンの加水分解と、それに続く、その結果として得られたヒドロキシケイ皮酸の脱カルボキシルによって、調製されることが可能である。使用可能なビニルフェノールは、その対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水によって、又は、置換又は非置換ヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸の反応の結果として得られるヒドロキシケイ皮酸の脱カルボキシルによって、調製されることも可能である。そうしたビニルフェノールから調製される好ましいポリ(ビニルフェノール)樹脂は、約2,000～約100,000ドルトンの分子量範囲を有する。ポリ(ビニルフェノール)樹脂の生成方法は、本書に参照事項として組み入れられた米国特許第4,439,516号に見い出されることが\*

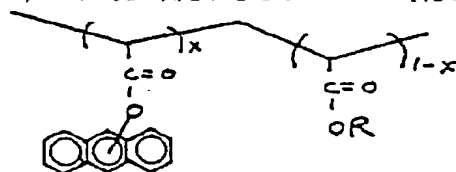
\*可能である。

【0019】本発明のハレーション止め組成物中で使用するための、フェノールを主成分とする別の適切な樹脂バインダーは、ノボラック樹脂とポリ(ビニルフェノール)樹脂に構造的に類似した、フェノールユニットと環状アルコールユニットのコポリマーである。そうしたコポリマーは、本書に参照事項として組み入れられた米国特許出願出願番号07/354,800に説明されている。これらのコポリマーは幾つかの方法で生成されることが可能である。例えば、ポリ(ビニルフェノール)樹脂の従来の調製においては、重合反応中にコモノマーとして環状アルコールがその反応混合物に加えられ、この重合反応はその後では通常の仕方で行われる。この環状アルコールは脂肪族であることが好ましいが、1～2つの二重結合を含んでもよい。この環状アルコールは、構造的にフェノールユニットに最も近い環状アルコールであることが好ましい。例えば、その樹脂がポリ(ビニルフェノール)であるならば、そのコモノマーはビニルシクロヘキサノールだろう。

【0020】このコポリマーの生成のための好ましい方法は、予め生成されたポリ(ビニルフェノール)樹脂の水素化を含む。水素化は、当業で公知の水素化方法を使用して、例えば、フェノール樹脂の溶液を、白金又はパラジウムで被覆された炭素基体のような還元触媒の上を通過させることによって、又は、好ましくは、高圧力且つ高温でラネーニッケル触媒上を通過させることによって、行われることが可能である。その具体的な諸条件は、水素化されるべきポリマーによって決まる。更に特に、このポリマーは、エチルアルコールか酢酸のような適切な溶媒中に溶解され、その後で、その溶液が、約50～300気圧かそれより高い気圧の圧力下で、約100～300℃の温度で、微粉碎されたラネーニッケル触媒と接触させられる。この微粉碎されたニッケル触媒は、水素化されるべき樹脂に応じて、「シリカ上ニッケル」触媒でも、「アルミナ上ニッケル」触媒でも、「炭素上ニッケル」触媒のいずれであってもよい。

【0021】本発明のハレーション止め組成物のための別の適切な樹脂バインダーは、アントラセンユニットを含むポリマーである。このポリマーは、ポリマー骨格から懸垂したカルボキシ及び/又はアルキルエステルユニットのような他のユニットを含んでよい。特に、好ましい樹脂バインダーは、次式(I)の構造を有し、

【0022】  
【化1】



(I)

前式中で、R が1つの水素、又は、1つのアルキル基（例えば、1～6個の炭素原子を有するアルキル基）であり、x がそのポリマー中のアントラセンエステルユニットのモル分率であり、このx は0.1～1.0の値であることが適切である。こうしたアントラセン基は、置換されていなくてもよく、又は、例えばハロカアルコキシカアルキルのような置換基によって1つ以上の置換可能な位置で置換されてもよい。適切には、このアントラセン部分は、式(1)において上記で示されたように、そのアントラセン環の任意の置換可能位置において、1つのカルボキシル基に置換されることが可能である。この樹脂バインダーが9-アントラセンエステルユニットを含むことが好ましい。こうしたアントラセン樹脂バインダーは、例えば、アントラノールと塩化メタクリロイルとの縮合と、それに続く、そのホモポリマーを生成するためのビニルアントラセンエステル反応生成物の縮合、又は、混合ポリマーを生成するための他の重合可能化合物とのビニルエステル反応生成物の縮合によって、調製されることが可能である。

【0023】ハレーション止め組成物の耐エッチング性を増強するために、ポリ(ビニルシルセスキオキサン)のようなケイ素含有材料が使用可能である。そうしたケイ素含有樹脂は、ハレーション止め組成物の樹脂バインダーとして単独で使用されることが可能であり、又は、上記のフェノール樹脂のような他の樹脂バインダーと組み合わせられて使用されることが可能である。

【0024】本発明のハレーション止め組成物の樹脂バインダー成分の濃度は、比較的広い範囲内で変化することが可能であり、この樹脂バインダーは、一般的には、その組成物の乾燥成分の合計重量の約50～95重量%の濃度で、より典型的には、その乾燥成分合計重量の約60～80重量%の濃度で使用される。

【0025】前述のように、本発明のハレーション止め組成物は、更に、前記樹脂バインダーと前記架橋剤化合物の間の架橋反応を触媒するための酸又は酸発生剤化合物(acid generator compound)を含んでよい。酸発生剤化合物が使用されることが好ましい。適切な酸発生剤化合物は、光分解又は熱処理によって酸を遊離する化合物を含む。例えば熱処理によって酸を発生する化合物のような、熱酸発生剤(thermal acid generator)が使用されることが好ましい。例えば2,4,4,6-テトラプロモシクロヘキサジエノンや、ベンゾイントシラートや、2-ニトロベンジルトシラートや、有機スルホン酸のアルキルエステルのような、公知の様々な熱酸発生剤化合物が、本発明の反射防止組成物中で適切に使用される。典型的には、ハレーション止め組成物中の熱酸発生剤の含量は、その組成物の乾燥成分の合計重量の約1～15重量%であり、更に好ましくは乾燥成分合計重量の約5重量%である。オニウム塩や、1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタンのようなハロゲン化非イオン性光酸

発生剤や、フォトレジスト組成物中で使用するための本書で開示される他の光酸発生剤のような光酸発生剤(photoacid generator)も、ハレーション止め組成物中で使用されてもよい。ハレーション止め組成物中の光酸発生剤の適切な量は、一般的に、その組成物の乾燥成分の合計重量の約1～15重量%である。光酸発生剤を含むハレーション止め組成物の場合には、その組成物の被覆層は、その光酸(photoacid)を発生させるのに有効な量の活性化放射に曝され、その後で、その被覆層を少なくとも部分的に硬化させるのに十分な温度で後露光の加熱乾燥が行われる。

【0026】本発明のハレーション止め組成物が、例えば酸触媒を使用しないことによって、又は、熱酸発生剤のような非光活性の酸触媒を使用することによって、非光画像形成性(non-photoimageable)であることが可能であるということが理解されるべきである。或いは、有効量の適切な光酸発生剤をその組成物中に混入することと、その後でフォトマスクを通してその組成物の被覆層を露光することによって、そのハレーション止め組成物を光画像形成性にする(従って現像可能にする)ことが可能である。適切な光酸発生剤は、本書で説明されるような非イオン性のハロゲン化された光酸発生剤を含む。

【0027】本発明の組成物の別の任意の添加物は、上塗りフォトレジスト層を露光するために使用される放射を吸収する、染料として働く化合物である。この染料は、上塗りフォトレジストを露光する放射の波長において良好に吸光すべきであり、従って、特定のハレーション止め組成物に適した染料の選択は、使用される特定のフォトレジストによって主として決定されるだろう。例えば、反射防止組成物が深U.V.フォトレジスト(即ち、100～300nmの間で露光されるレジスト)と組み合わせられて使用される場合には、その染料化合物は、深U.V.領域において強力に吸光すべきである。適切な染料が当業で公知であり、例えば、クルクミン群とその誘導体や、アントラセンや、アントラロビンや、スーダンオレンジや、ベンゾフェノチアジンや、ナフトール-ASを含む。ハレーション止め組成物中に含まれる染料の濃度は、典型的には、その組成物の乾燥成分の合計重量の約2～30重量%であり、より好ましくは、その組成物の乾燥成分の合計重量の5～15重量%である。

【0028】他の任意の添加物は、例えばUnion Carbide から商品名Silwet 7604 として入手可能な水平化剤(leveling agent)のような、水平化剤を含む。

【0029】液体被覆組成物を作るために、前記ハレーション止め組成物の成分が、例えば、2-メトキシエチルエーテル(ダイグライム)やエチレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールモノメチルエーテルのような1つ以上のグリコールエーテル；N-メチルピロリジノン；メチルセロソルブアセタートやエチルセロソルブアセタートやプロピレングリコールモノメチルエ

ーテルアセタートやジブロピレングリコールモノメチルエーテルアセタートのようなエステル；二塩基酸エステルや炭酸プロピレンやγ-ブチロラクトンのような他の溶媒のような、適切な溶媒の中に溶解される。こうした溶媒中の乾燥成分の濃度は、塗布方法のような幾つかの要素によって決定されるだろう。ハレーション止め組成物の固体含量は、一般的には、そのハレーション止め組成物の合計重量の約1～50重量%であり、好ましくは、そのハレーション止め組成物の合計重量の約5～35重量%である。

【0030】様々なフォトレジストが本発明のハレーション止め組成物と共に使用されることが可能である。ハレーション止め組成物の薄膜層の上に塗布される時にその2つの被覆層の界面においてそのハレーション止め組成物と架橋することが可能なフォトレジストが、使用されることが好ましい。更に特に、本発明のハレーション止め組成物と共に使用するための好ましいフォトレジストは、ハレーション止め組成物の1つ以上の成分と架橋することが可能な樹脂系を含む、ポジ型とネガ型の光酸発生組成物を含む。

【0031】本発明のハレーション止め組成物と共に使用するための特に好ましいフォトレジストのグループは、光酸発生剤化合物と、加熱と酸との接触によって硬化が架橋が固化する材料の混合物を含む。好ましい混合物は、フェノールを主成分とする樹脂バインダーと、アミンを主成分とする架橋剤である。フェノールを主成分とする適切な樹脂は、ノボラック樹脂と、ポリ（ビニルフェノール）とその様々なコポリマーを含む。アミンを主成分とする適切な架橋剤は、ハレーション止め組成物用の上記の架橋剤、特に、American Cyanamid から入手可能なメラミン-ホルムアルデヒド Cymel樹脂である。適切な光酸発生剤化合物は、本書に参照事項として各々が組み入れられている米国特許第 4,442,197号、同第 4,603,101号、同第 4,624,912号に開示されるオニウム塩のようなオニウム塩と、下記で参照される欧州特許出願で開示されるハロゲン化光活性化化合物のような非イオン性有機光活性化化合物を含む。これらの光活性化化合物は、活性化放射に露光された後の被覆層の現像を可能にするのに十分な量だけ、フォトレジスト中に存在しなければならない。本発明による使用のための好ましいネガ型フォトレジストは、例えば、その両方が参照事項として本書に組み入れられている欧州特許出願第 0401499号と同第 0423446号に開示されるような酸固化フォトレジストを含む。本書で使用される場合の術語「酸固化フォトレジスト(acid-hardening photoresist)」は、上記で説明され、参照された前記欧州特許出願で説明されている一般的なタイプのフォトレジスト組成物を意味する。

【0032】他の好ましいフォトレジストは、本発明のハレーション止め組成物の1つ以上の成分と架橋するこ

とが可能な成分を含むポジ型フォトレジストを含む。そうしたフォトレジストは、放射感受性成分と組み合わせられた、フェノールを主成分とする樹脂バインダーを含む。適切な樹脂バインダーは、ノボラック樹脂と、ポリ（ビニルフェノール）とその様々なコポリマーを含む。適切な放射感受成分は、2,1,4-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルと2,1,5-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルのようなナフトキノンジアドスルホン酸エステルと、オニウム塩と、その両方が参照事項として本書に組み入れられている欧州特許出願第 0164248号と同第 0232972号に開示されている酸発生剤のような他の公知の酸発生剤を含む、様々な光酸発生剤化合物を含むことが可能である。「従来の」ポジ型レジストに加えて、化学的に強化されたポジ型レジストが、本発明のハレーション止め組成物と共に使用するのに特に適している。上記の酸固化レジストの場合と同様に、化学的に強化されたポジ型レジストは、活性放射への露光によって触媒性の光生成物(photoproduct)を発生させる。ポジ型系では、この光生成物(例えば酸)は、例えば、1つ以上のレジスト成分の脱保護反応を触媒してカルボキシのような極性官能基を遊離させることによって、そのレジストの露光領域を現像液中でより溶解し易くする。本書に参照事項として組み入れられているLamola社「化学的に強化されたレジスト(Chemically Amplified Resists)」、Solid State Technology, 53-60(1991年8月)を参照されたい。

#### 【0033】

【実施例】さて、本発明のハレーション止め組成物の好ましい使用方法を示す添付図面の図が参照される。ステップAでは、ハレーション止め被覆層12を与えるために、ハレーション止め組成物を基板10に塗布する。このハレーション止め組成物を、スピン塗りを含む殆ど全ての標準的な手段によって塗布することが可能である。この反射防止組成物を、一般的に約0.05～0.5 μmの、好ましくは約0.10～0.20 μmの乾燥層厚さで、基板上に塗布する。この基板は、適切には、フォトレジストを含む処理において従来の使用されるいずれの基板であってよい。例えば、この基板は、ケイ素のマイクロ電子ウェーハか、二酸化ケイ素のマイクロ電子ウェーハか、アルミニウム-酸化アルミニウムのマイクロ電子ウェーハであることが可能である。ヒ化ガリウム基板か、セラミック基板か、石英基板か、銅基板を使用することも可能である。例えばガラス基板や、インジウム/スズ被覆基板や、その類似物のような、液晶ディスプレイ用途のために使用される基板も、適切に使用される。

【0034】ステップBでは、ハレーション防め層を少なくとも部分的に硬化させる。その硬化条件は、反射防止組成物の成分に応じて変化するだろう。例えば、その組成物が酸触媒を含まない場合には、硬化の温度と条件は、酸又は酸発生剤化合物を含む組成物の硬化の温度と

条件よりも高いだろう。例えば、ノボラック樹脂バインダーと、架橋剤としてのベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂 Cymel 1123 を含む組成物の場合には、典型的な硬化条件は、約30分間に亘っての約200℃の加熱である。熱酸発生剤 2,4,4,6-テトラプロモシクロヘキサジェノンを含む組成物に加える場合には、約30分間に亘っての約150℃の硬化温度が、その組成物被覆層を少なくとも部分的に硬化させるために適しているだろう。硬化条件が、被覆層12を現像液に対して実質的に不溶性にすることが好ましい。これに加えて、前述のように、ハレーション止め組成物が光酸発生剤を含む場合には、その組成物被覆層を有効量の活性化放射（例えば約10~30 mJ/cm<sup>2</sup>）に露光させることと、その後で50~140℃の後露光の加熱乾燥を行うことによって、その組成物被覆層を少なくとも部分的に硬化させることが可能である。

【0035】ステップCでは、フォトレジストを、架橋されたハレーション止め層12の表面上に塗布する。そのハレーション止め組成物の塗布の場合と同様に、フォトレジストを、スピン塗るか、浸し塗るか、ローラ塗りのような標準的な手段で塗布することが可能である。スピン塗りの場合には、使用される特定のスピン装置と、その溶液の粘度と、そのスピン装置の速度と、スピン塗りに使用可能な時間量とに基づいて、望ましい薄膜厚さを与えるようにフォトレジスト組成物の固体含量を調節することが可能である。塗布に続いて、好ましくは層14が不粘着性になるまで溶媒を除去するために、そのフォトレジスト被覆層14を典型的には加熱によって乾燥させる。最適には、ハレーション止め層とフォトレジスト層の相互混合が生じるべきではない。

【0036】ステップDでは、従来の方法でマスクを介して活性化放射によって被覆層14に画像形成する。その露光エネルギーは、層14中にパターン形成画像16を生じさせるために、放射感受系の光活性成分を有効に活性化するのに十分な大きさであり、更に特に、その露光エネルギーは典型的には、その露出器具に応じて約10~300 mJ/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0037】ステップEは光学的ステップであり、被覆層の露光領域と非露光領域の間の溶解度の差異を生じさせるために、フォトレジストに後露光の加熱を行うことが必要である場合に、このステップEが使用される。例えば、酸固化フォトレジストは、典型的には、ステップE'に示されるように、酸で触媒された架橋反応を引き起こすために、後露光加熱を必要とし、化学的に強化されたポジ型レジストの多くは、ステップE'に示されるように、酸で触媒された脱保護反応を引き起こすために、後露光加熱を必要とする。その被覆された基板10に対して、典型的には約50℃以上の温度で、更に特に約50~140℃の温度で、後露光の加熱乾燥を行う。

【0038】ステップFでは、露光されたレジスト被覆層14を、無機アルカリ（例えば、水酸化ナトリウム、水

酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、又は、その類似物）のような、水性塩基性現像剤を用いて現像することが好ましい。この代わりに、コリンを主成分とする溶液；水酸化テトラアルキルアンモニウムのような水酸化第四アンモニウム；エチルアミンかn-プロピルアミンかジエチルアミンかジ-n-プロピルアミンかトリエチルアミンかメチルジエチルアミンのような様々なアミン溶液；ジエタノールアミンかトリエタノールアミンのようなアルコールアミン；ピロールやピペリジン等のような環状アミンといった有機現像剤を使用することが可能である。一般的に、現像は当業で公知の方法に従う。

【0039】多くの場合、現像に続いて、その現像された露光区域16を更に硬化させるために、約100~150℃の温度において数分間に亘って、酸固化フォトレジストの最終的な加熱乾燥が行われる。

【0040】その後で、現像した基板を、フォトレジストが除去された基板区域上において選択的に処理することが可能であり、例えば、フォトレジストを除去した基板区域を、当業で公知の方法によって化学エッチング又はめっきすることが可能である。適切なエッチング剤は、フッ化水素酸エッチング液や、酸素プラズマエッチングのようなプラズマガスエッチングを含む。特に、プラズマガスエッチングは、架橋されたハレーション止め被覆層を容易に穿孔する。

【0041】本発明のハレーション止め組成物と、このハレーション止め組成物に組み合わされて使用される数多くのフォトレジストの両方を除去するために、同一の除去化学作用を使用することが可能であるということに留意されたい。例えば、フェノールを主成分とする前記樹脂バインダーとアミンを主成分とする前記架橋剤を含む、本発明の好ましいハレーション止め組成物と組み合わせて使用される酸固化フォトレジストは、選択的な基板処理の後で、1つの除去剤溶液を用いて容易に除去されることが可能である。そうした被覆層を除去するために、好ましい除去剤溶液は、約90重量%のジメチルスルホキシドと約10重量%のパラトルエンスルホン酸を含む。この組成物を約70~90℃で使用することが好ましい。

【0042】本発明をより適切に例示するために以下の実施例が示されるが、これらの実施例は、開示された特定の具体例だけに本発明を限定するように構成されているのではない。これらの実施例で開示されるハレーション止め組成物では、そのノボラック樹脂成分は、ホルムアルデヒド-フェノール縮合物であり、そのフェノール成分は95重量%のクレゾールと5重量%のエチルフェノールであり、その樹脂は約11,000ドルトンの（重量平均）分子量と約20の分散度を有する。

【0043】実施例1



好ましいハレーション止め組成物を、下記で説明される成分を混合することによって調製した。尚、これらの成\*

\* 分の量は重量割合で表されている。

【0044】

成分	量
樹脂バインダー	
ノボラック樹脂	5.59
架橋剤材料	
ヘキサメトキシメチルメラミン(American Cyanamid製)	1.67
熱酸発生剤	
2,4,4,6-テトラプロモシクロヘキサジエノン	0.28
表面水平化剤	
Silwet 7604(Union Carbide 製)	0.015
溶媒	
ダイグライム	33.96
アニソール	11.31

このハレーション止め組成物の薄膜層を水性現像剤中において不溶性にするために必要な硬化温度を決定するために、このハレーション止め組成物を試験した。その溶液を、7つの蒸気地膚塗り(HMDS蒸気、室温、室圧、3分間)された4インチのケイ素ウェーハの上に、4000r.p.mでスピン塗りした。これらのウェーハの各々を、真空ホットプレート上で60秒間に互って、各々に異なった温度で軟加熱乾燥(soft baking)した。特に、各々のウェーハを、80~200℃の温度範囲内で20℃の温度増分で加熱乾燥した。1.64の屈折率を使用するNanospec 215による7つの測定から、薄膜厚さを決定した。これらの7つのウェーハを、規定度0.21の室温のMicroposit<sup>®</sup> MF-321現像剤(Shipley Co., Newton, Massachusettsから入手可能な水性水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)溶液)中で、60秒間に互ってパッチ現像し、その後で、Nanospec 215を使って再び上記の通りに薄膜厚さを測定した。120℃以上の加熱乾燥温度が、0.21 NのTMAH現像剤中でハレーション止め被覆層を不溶性にするようにそのハレーション止め被覆層を架橋するのに十分な温度であることが発見された。

#### 【0045】実施例2

実施例1のハレーション止め組成物を、深U.V.領域における吸光に関して試験した。その組成物を、3インチの石英ウェーハ上に3000 r.p.mでスピン塗りし、真空ホットプレートによって60秒間に互って120℃で軟加熱乾燥した。同一条件下で4インチのケイ素ウェーハを被覆し、上記の実施例1で説明された通りにNanospec 215を使って、その被覆層厚さを測定することによって、その被覆層厚さを評価した。その被覆ウェーハをHewlett-Packard HP8452A UV-Visible Spectrophotometerによって分析し、その後でその石英ウェーハの吸光度に関して補正した。248nmの露光波長では、その調合物が厚さ1ミクロン当たり1.371の吸光度単位の吸光度を有することを発見した。

#### 【0046】実施例3

※

成分

※ 実施例1のハレーション止め組成物を、4つの蒸気地膚塗り(HMDS蒸気、実施例1に説明された通りの手順)された4インチのケイ素ウェーハの上に、3000r.p.m.でスピン塗りした。これらのウェーハの各々を、真空ホットプレート上で60秒間に互って軟加熱乾燥した。2つのウェーハを140℃で加熱乾燥し、他の2つのウェーハを160℃で加熱乾燥した。その後で、これら4つのウェーハの各々を、3660 r.p.m.における30秒間のスピンを使用して、Megaposit SNR248-1.0深UVフォトリソ(Shipley Co.によって販売される酸化強化フォトリソ)で上塗りし、それに続いて、約1.025ミクロンのレジスト層厚さを生じさせるために真空ホットプレート上で90℃で60秒間に互って軟加熱乾燥した。これらのウェーハを、248nmの波長で働くGCA Laserstep エキシマレーザーステッパを用いて露光した。最適の露光が得られることを確実なものにするために、広範囲の露光と焦点整合の両方を包括する8×8配列のパターンを使用した。これらのウェーハを2つのグループに分け、その各々のグループは、140℃で硬化させられた一方の被覆ウェーハと、160℃で硬化させられた他方の被覆ウェーハを含んでいた。一方のウェーハのグループに対して、110℃において真空ホットプレート上で60秒間に互って後露光加熱乾燥を行い、他方のグループを140℃で加熱乾燥した。これらのウェーハの全てを、2秒と50秒のパドリリングと合計100秒の現像剤接触時間とを使用して、二重パドリリングモードで0.14 NのTMAH MF-319 現像剤(Shipley Co.)を使用して現像した。そのハレーション止め被覆層の上に、0.34μmまでの高解像度の線/間隔(概ね垂直な側壁を有する線を含む)がパターン形成された。

#### 【0047】実施例4

別の好ましいハレーション止め組成物を、下記で説明される成分を混合することによって調製した。尚、これらの成分の量は重量割合で表されている。

#### 【0048】

量

樹脂バインダー

ノボラック

3.462

架橋剤材料

(American Cyanamidによって商品名Cymel 1123で販売

される) エチル化/メチル化ベンゾグアナミン-ホルムアル

デヒド樹脂

1.039

溶媒

ジエチレングリコールジメチルエーテル

25.500

このハレーション止め組成物を、蒸気地膚塗り (HMDS蒸気、室温、室圧、3分間) された4インチのケイ素ウェーハと、地膚塗りされていない4インチの石英ウェーハの上に、4600r.p.m.でスピン塗りした。各々のウェーハを、真空ホットプレート上で60秒間に亘って125℃において軟加熱乾燥した。その後で、それらのウェーハを Blue M 対流炉の中で30分間に亘って加熱乾燥した。Nano metrics Nanospec 215によるハレーション止め組成物被覆ケイ素ウェーハの厚さ分析は、1733オングストロームの平均薄膜厚さを示した。石英ウェーハを Cary3 UV-Visible Spectrophotometerによって分析した。その石英ウェーハの吸光度に関する補正の後、その厚さ1733オングストロームのハレーション止め被覆石英ウェーハの吸光度が、248nmの波長において0.719(吸光度単位)であることを発見した。その次に、1つの被覆ケイ素ウェーハを Megaposit<sup>®</sup> SNR248-1.0フォトレジストで上塗りし、別の被覆ケイ素ウェーハを Microposit<sup>®</sup> XP-89131フォトレジストで上塗りした。尚、前記フォトレジストの各々は共に Shipley Co. から入手可能である。Megaposit SNR248 レジストの被覆は、約1.014 ミクロンの厚さを生じさせるためには、3680 r.p.m. における30秒間のスピンと、真空ホットプレート上での60秒間の90℃の第2の軟加熱乾燥を必要とし、一方、Microposit XP-89131レジストは、1.017 ミクロンの厚さの被覆層を得るためには、3760r.p.m.のスピンと 110℃の軟加熱乾燥温度を必要とした。これらの2つのウェーハを、248nmの波

長で働く GCA Laserstep エキシマーレーザーステッパーを用いて露光した。最適の露光が得られることを確実なものにするために、広範囲の露光と焦点整合の両方を包括する7×15配列のパターンを使用した。これら全てのウェーハに対して、真空ホットプレート上で60秒間に亘って130℃で後露光の加熱乾燥を行い、その後で、25秒と50秒のパドリングと、合計100秒の現像剤接触時間を使用して、二重パドリングモードで、XP-89114水性現像剤 (Shipley Co. から入手可能なTMAH現像液) を用いて現像した。そのハレーション止め被覆層の上に、0.36μm までの高解像度の線/間隔 (概ね垂直な側壁を有する線を含む) がパターン形成された。

【0049】本発明の上記の説明は本発明を単に例示するにすぎないのであって、本特許請求項に述べられる通りの本発明の範囲又は思想から逸脱することなしに、その変形と改変が行われることが可能であることが理解される。

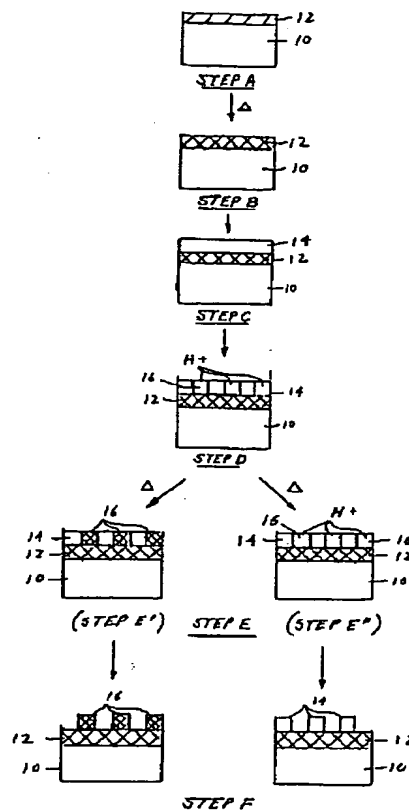
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロセスを概略的に示す説明図である。

【符号の説明】

- 10 基板
- 12 ハレーション止め被覆層
- 14 フォトレジスト被覆層
- 16 パターン形成画像

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>  
G 0 3 F 7/38  
H 0 1 L 21/027

識別記号 庁内整理番号  
5 1 1 7124-2H

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ジョージ・ダブリュ・オースラ  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・  
02322、エイボン、ウエスト・メイン・ス  
トリート・680